УДК 665.7.038.547.313

АНТИТУРБУЛЕНТНАЯ ПРИСАДКА СУСПЕНЗИОННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ВЫСШИХ α-ОЛЕФИНОВ

Г.В. Несын, Ю.В. Сулейманова, Н.М. Полякова, Г.П. Филатов

Томский политехнический университет
E-mail: nesyn@yahoo.com

Анализируются закономерности поведения в турбулентном режиме течения полимерных нефтерастворимых присадок, используемых для увеличения пропускной способности нефтепроводов, обсуждаются критерии качества антитурбулентных присадок к нефти, представлена лабораторная технология получения присадки суспензионного типа на основе высших поли-α-олефинов.

Трубопроводный транспорт нефти – важнейшая составляющая нефтехимического комплекса России в силу специфики географии нефтяных месторождений и рынка потребления углеводородного сырья. Применение антитурбулентных присадок является гораздо менее затратным способом увеличения пропускной способности нефтепроводов, чем строительство новых, либо расширение (лупингование) старых. В условиях роста добычи нефти разработка эффективных агентов снижения ее гидродинамического сопротивления является актуальной задачей. Введение их в поток в концентрациях порядка 10...30 г на одну тонну нефти позволяет увеличивать пропускную способность нефтепроводов на 15...25 % в зависимости от диаметра.

Разработка эффективных агентов снижения сопротивления углеводородных жидкостей напрямую связана с исследованием закономерностей поведения разбавленных растворов полимеров в турбулентном режиме течения. Изучение влияния таких факторов, как молекулярная масса M и химический состав полимера, его концентрация C и конформационное состояние в разбавленном растворе, даёт представление о феноменологии эффекта снижения гидродинамического сопротивления (эффекта Томса), что, в свою очередь, позволяет результативно его применять.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны полиоктен и октен-деценовый сополимер – полимеры ряда высших поли-α-олефинов. Полимеризацию проводили в среде углеводородного растворителя [1] или в массе мономера [2], используя микросферический трихлорид титана МСК в качестве инициатора и диэтилалюминийхлорид в качестве сокатализатора.

Величину гидродинамического сопротивления измеряли на турбулентном реометре капиллярного типа (рис. 1).

Основными его элементами являются цилиндр, капилляр и приёмник. Жидкость заливали в цилиндр и давлением газа создавали турбулентный поток через капилляр. В верхней и нижней частях приёмника находились оптоэлектронные пары. Коллимированный световой поток в промежутке светодиод-фотодиод реагировал на прохождение мениска жидкости. При этом нижний оптоэлектронный датчик включал электронный секундомер, а верхний его выключал. Снижение гидродинамического сопротивления DR рассчитывали по формуле:

$$DR = \frac{\lambda_0 - \lambda_p}{\lambda_0} = \frac{t_0^{\,2} - t_p^{\,2}}{t_0^{\,2}},$$

где λ – коэффициент гидродинамического сопротивления, t – время истечения фиксированного объёма жидкости через капилляр, индексы 0 и p относятся к чистому растворителю и раствору полимера соответственно. Разбавленный раствор полимера в турбулентном режиме течёт быстрее растворителя, так что дробь имеет величину меньше единицы. Поэтому DR принято выражать в процентах.

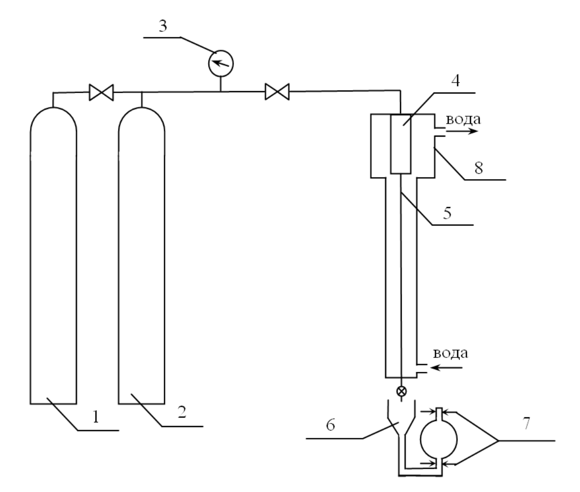


Рис. 1. *Схема турбулентного реометра: 1) баллон со сжатым азотом; 2) ресивер; 3) манометр; 4) цилиндр; 5) капилляр; 6) приёмник; 7) оптоэлектронные пары; 8) термостатирующая рубашка*

Сравнение концентрационных кривых для разных образцов даёт общее представление, который из них более активен в снижении гидродинамического сопротивления. Для более точной оценки активности полимера данные концентрационной зависимости DR представляли в виде функции C/DR от C (рис. 2). Эта зависимость линейна в области малых концентраций полимера.

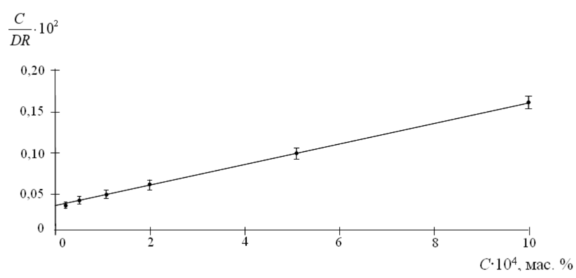


Рис. 2. *Концентрационная зависимость C/DR для полиоктена в гептане*

Экстраполируя прямую к нулевой концентрации, получали характеристическое значение $[C/DR]$, откуда находили эффективность полимера f:

$$\lim_{C\to 0}\frac{C}{DR}=[C/DR]=1/f.$$

Таким образом, f есть величина снижения гидродинамического сопротивления раствора полимера на единицу концентрации при его бесконечном разбавлении.

Обсуждение результатов

Ранее было установлено, что любые факторы, вызывающие увеличение размеров макромолекул в растворе, положительно сказываются на способности полимера оказывать снижение гидродинамического сопротивления в турбулентном режиме течения. В качестве таких факторов могут выступать химический состав полимера, природа растворителя и молекулярная масса M полимера. Необходимыми условиями эффективного снижения гидродинамического сопротивления являются хорошая растворимость полимера в жидкости и высокое значение M. При прочих равных условиях, величина M оказывает наиболее значительное влияние на способность полимера снижать гидродинамическое сопротивление, – чем больше M, тем меньше концентрация, необходимая для достижения данного уровня DR. Отметим, что для данных гидродинамических условий существует пороговое значение M, ниже которого полимер вообще не активен в снижении гидродинамического сопротивления. Критическая степень полимеризации, начиная с которой виниловые полимеры оказывают снижение сопротивления, как правило, не ниже 5000.

Из широкого круга нефтерастворимых полимеров высшие поли-α-олефины получили наибольшее распространение в качестве агентов снижения гидродинамического сопротивления нефти и нефтепродуктов. Тому есть две главные причины: во-первых, полимеризация высших α-олефинов на катализаторах Циглера-Натта в определённых условиях даёт сверхвысокомолекулярные, а следовательно, высокоэффективные полимеры; во-вторых, стоимость этих полимеров относительно невысока.

С целью получения эффективных присадок для увеличения пропускной способности нефтепроводов был проведен ряд экспериментов. Присадка растворного типа «Виол», например, была получена сополимеризацией октена и децена в присутствии МСК в качестве инициатора [1] в среде гептановой фракции прямогонного бензина при 269 K. Продукт полимеризации содержал около 10 % полимера и представлял собой вязкую, почти желеобразную жидкость. В результате промышленных испытаний на нефтепроводе диаметром 800 мм было зарегистрировано 23 % снижение гидродинамического сопротивления при концентрации присадки «Виол» 80 г на одну тонну нефти [3], что в пересчёте на чистый полимер составляло около 8 г на тонну нефти.

В процессе наработки и испытаний обнаружился ряд недостатков присадки растворного типа: во-первых, механизм полимеризации высших α-олефинов в растворе таков, что сверхвысокомолекулярный полимер получается лишь на начальной стадии полимеризации и её приходится прерывать при 25 % конверсии мономера [4], поскольку дальнейшая полимеризация приводит к образованию балластного полимера, не активного в снижении гидродинамического сопротивления.

Во-вторых, содержание полезного вещества в присадке растворного типа не может превышать 10...12 %, иначе композиция теряет текучесть, возникают трудности с её закачкой в трубопровод. Поэтому транспортные издержки являются сдерживающим фактором в применении таких присадок, особенно на больших расстояниях от места их производства.

Свободны от этих недостатков присадки суспензионного типа. Их приготовление включает поли-

меризацию высших α-олефинов в массе мономера [2, 5], затем полученный каучукоподобный полимер измельчают при криогенных температурах и готовят суспензию измельчённого полимера в водной или спиртовой средах [6, 7]. Содержание полимера в присадках суспензионного типа можно увеличивать в 2...3 раза по сравнению с растворными; соответственно уменьшаются и транспортные издержки. Кроме того, процедура закачки суспензионных присадок в нефтепровод проще, чем растворных, из-за того, что суспензии обладают меньшей вязкостью.

Однако главным преимуществом суспензионных присадок является то, что их основой служит более качественный полимер, полученный блочной полимеризацией. Изучая растворную полимеризацию высших α-олефинов, мы убедились, что с увеличением концентрации мономера в реакционной смеси при прочих равных условиях возрастает молекулярная масса продукта и его способность снижать гидродинамическое сопротивление. На рис. 3 представлены данные по снижению гидродинамического сопротивления для образцов, полученных при различном исходном содержании мономера.

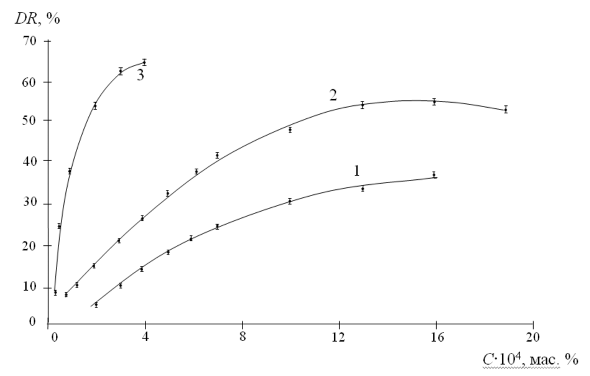


Рис. 3. *Концентрационная зависимость эффекта снижения гидродинамического сопротивления образцов полигексена, полученных при различных исходных концентрациях мономера, об. %: 1) 10; 2) 15; 3) 98*

Как следует из рис. 3, образец, полученный при 98 % концентрации мономера (2 % приходится на растворитель, в котором содержатся катализатор и сокатализатор), существенно превосходит по качеству образцы, полученные растворной полимеризацией. Полимеризация в массе мономера, таким образом, является оптимальной для получения сверхвысокомолекулярных продуктов.

Кроме того, мы обнаружили, что на протяжении всего процесса полимеризации 1-октена в массе, вплоть до самых глубоких степеней превращения P, происходит увеличение M продукта, на что указывает монотонное увеличение эффективности полиоктена в гептановом растворе (рис. 4).

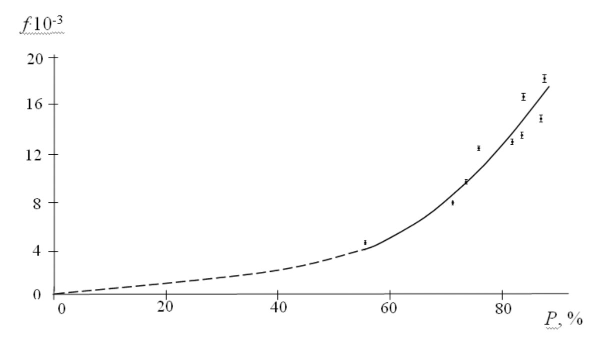


Рис. 4. *Зависимость эффективности полиоктена, определённой в гептане, от глубины блочной полимеризации 1-октена*

Это позволяет предположить, что в условиях блочной полимеризации 1-октена в присутствии МСК в качестве инициатора отсутствует обрыв цепи, т.е. реализуются условия «живой» полимеризации. Это предопределяет не только отсутствие балластного полимера, но и постоянное наращивание качества продукта с увеличением глубины превращения мономера.

Реакция полиприсоединения алкенов сопровождается значительным выделением тепла, поэтому реакция полимеризации высших α-олефинов в массе на глубоких стадиях превращения сопровождается местными перегревами из-за высокой вязкости среды. Повышение температуры реакции всегда приводит к снижению M продукта, поэтому для успешного осуществления блочной полимеризации мы подбирали концентрацию инициатора и геометрию реактора таким образом, чтобы обеспечивался эффективный теплосъём процесса. Максимальная конверсия мономера достигала в наших экспериментах 90 %.

Получение каучукоподобных материалов в дисперсном состоянии всегда представляло собой непростую задачу. Идеальным случаем является проведение эмульсионной либо суспензионной полимеризации, когда дисперсный эластомер получают сразу в процессе полимеризации. Однако в литературе не описана ни эмульсионная, ни суспензионная полимеризация высших α-олефинов на металлоорганических катализаторах. Дело в том, что проведение этих процессов предполагает, что мономер не смешивается с дисперсионной средой, т.е. мономер и среда должны существенно различаться по полярности. Однако любые соединения, содержащие гетероатом в больших концентрациях, дезактивируют катализаторы Циглера-Натта, так что проведение гетерофазной полимеризации высших α-олефинов не представляется возможным.

Распространённым способом измельчения эластомеров является их дробление при криогенных температурах, т.е. ниже температуры стеклования полимера. Для измельчения используют мельницы ударного типа. В своей технологии мы применили новый способ измельчения эластомеров – метод электроимпульсной дезинтеграции, разработанный в ТПУ [8]. Суть его в следующем: куски по-

лимера размером 2...4 см помещали в специальную камеру, заливали жидким азотом, выдерживали некоторое время для охлаждения и пропускали через смесь высоковольтный разряд. Разряд, проходя через полимер либо создавая ударную волну в среде жидкого азота, измельчал образец. Днищем камеры служило сито с ячейками определённого размера. Подавая определённое количество импульсов, добивались заданного размера частиц образца.

Чтобы полимерная крошка не слипалась при нагревании до температуры окружающей среды, её сразу смешивали с дисперсионной средой (вода, изопропанол или водно-спиртовая смесь), содержащей поверхностно-активное соединение на основе солей высших жирных кислот. Для предотвращения расслаивания суспензии в композицию добавляли загуститель для дисперсионной среды: поливинилацетат или поливинилбутираль – для спиртовой среды, полиакриламид, полиэтиленоксид или карбоксиметилцеллюлозу – для водной. Содержание полимерной крошки в такой суспензии можно доводить до 35 %. При этом она сохраняет текучее состояние, что позволяет проводить её закачку в нефтепровод. Полимерная присадка, приготовленная по указанной технологии, получила название «Альфакаучук», на неё составлены технические условия ТУ 2211-044-02069303-2003.

На рис. 5 приведены результаты сравнительных испытаний в лабораторных условиях антитурбулентных присадок суспензионного типа: «Альфакаучук» и «Liquidpower» компании «ConocoPhillips».

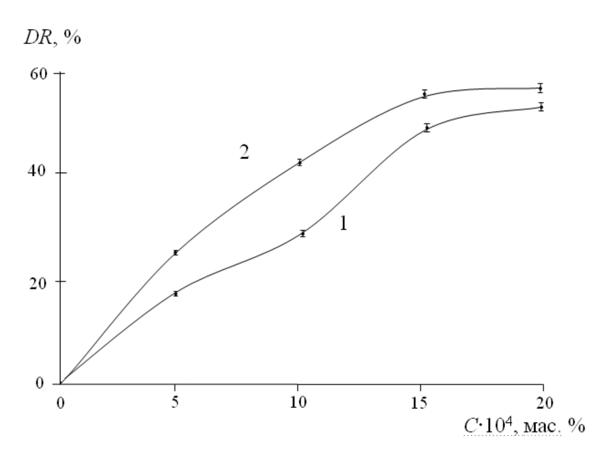


Рис. 5. *Зависимость величины снижения гидродинамического сопротивления гептана от концентрации присадки: 1) «Альфакаучук», 2) «Liquidpower»*

Из рис. 5 следует, что присадка «Альфакаучук» лишь незначительно уступает по своему качеству импортной.

Таким образом, анализ закономерностей поведения в турбулентном режиме течения разбавленных растворов полимеров на основе высших α-олефинов позволил выявить критерии качества антитурбулентных присадок к нефти, получить сверхвысокомолекулярный продукт полимеризацией высших α-олефинов в массе и разработать лабораторную технологию получения антитурбулентной присадки суспензионного типа для увеличения пропускной способности нефтепроводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2075485 РФ. МПК[6] C08F 10/14, 4/652, F17D 1/17. Способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей / Г.В. Несын, А.Г. Постоев, В.Л. Кузнецов, В.Н. Манжай и др. – Заявл. 10.03.1994; Опубл. 20.03.1997, Бюл. № 8.
2. Несын Г.В., Манжай В.Н., Гареев М.М., Полякова Н.М. и др. Промышленные испытания полимерной добавки «Виол», снижающей гидродинамическое сопротивление нефти // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 5–6. – С. 81–82.
3. Несын Г.В., Манжай В.Н., Илюшников А.В. Промышленный синтез и оценка гидродинамической эффективности потенциальных агентов снижения сопротивления в нефтепроводах // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. – № 3. – С. 142–146.
4. Pat. 6172151 USA. IPC[7] C08J 005/05, 005/06. Nonaqueous Drag Reducing Suspension / R.L. Johnston, Y.N. Lee. – Fil. 11.09.1997; Publ. 09.01.2001.
5. Пат. 2238282 РФ. МПК[7] C08F 10/14, 4/642. Способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей / Г.В. Несын. – Заявл. 07.07.2003; Опубл. 20.10.2004, Бюл. № 29, Ч. II.
6. Pat. 4837249 USA. IPC[4] B05D 005/08. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / D.P. O'Mara, A.F. Hadermann, J.C. Trippe. – Fil. 16.11.1987; Publ. 06.06.1989.
7. Pat. 4826728 USA. IPC[4] B32B 009/10, 025/16, 027/00. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / D.P. O'Mara, A.F. Hadermann, J.C. Trippe. – Fil. 16.11.1987; Publ. 02.05.1989.
8. Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: Изд-во Кольского научн. центра РАН, 2002. – 324 с.